

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 016 932 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
05.07.2000 Patentblatt 2000/27

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **G03G 9/097**

(21) Anmeldenummer: 99121453.7

(22) Anmeldetag: 28.10.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 16.12.1998 DE 19857912

(71) Anmelder:  
Degussa-Hüls Aktiengesellschaft  
60287 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:  
• Kerner, Dieter, Dr.  
63450 Hanau (DE)  
• Mangold, Helmut, Dr.  
63517 Rodenbach (DE)  
• Meyer, Jürgen, Dr.  
63811 Stockstadt (DE)

(54) **Toner und/oder Toner-Mischungen**

(57) Toner und/oder Toner-Mischungen enthalten pyrogen hergestelltes Aluminiumoxid-Siliciumdioxid-Mischoxid. Dieses kann gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein.

EP 1 016 932 A1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Toner und/oder Toner-Mischungen.

[0002] Aus der Patentschrift EP 0 585 544 sind flammenhydrolytisch hergestellte pulverförmige Silicium-Aluminium-Mischoxide amorpher Struktur mit einer Zusammensetzung von 65 bis 72,1 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 27,9 bis 35 Gew.%  $\text{SiO}_2$  und einer BET-Oberfläche zwischen 20 und 200  $\text{m}^2/\text{g}$  bekannt.

[0003] Es hat sich nun gezeigt, daß sowohl die nach diesem Verfahren hergestellten Mischoxide als auch die nach dem nachstehend beschriebenen Verfahren oberflächenmodifizierten Typen hervorragende Eigenschaften als Toneradditiv besitzen.

[0004] Gegenstand der Erfindung sind Toner und/oder Tonermischungen, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie pyrogen hergestelltes Aluminiumoxid-Siliciumdioxid-Mischoxid enthalten.

[0005] Als pyrogen hergestelltes Aluminiumoxid-Siliciumdioxid-Mischoxid kann bevorzugt ein bekanntes  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Mischoxid, das in dem Dokument EP-B 0 585 544 beschrieben wird, eingesetzt werden.

[0006] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann das  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Mischoxid ein Verhältnis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu  $\text{SiO}_2$  von  $65 \pm 5$  Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $35 \pm 5$  Gew.%  $\text{SiO}_2$  aufweisen.

[0007] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann pyrogen hergestelltes  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Mischoxid oberflächenmodifiziert sein. Die Oberflächenmodifizierung kann auf bekanntem Wege gemäß dem Dokument EP-B 0 722 992 erfolgen.

[0008] Die erfindungsgemäßen Toner und/oder Toner-Mischungen weisen die folgenden Vorteile auf:

[0009] Die anwendungstechnischen Vorteile beim Einsatz der pyrogenen, hydrophoben Mischoxide in Tonerpulver sind:

- Besseres Fließverhalten des Tonerpulvers
- Stabileres Ladungsverhalten des Toners (schnellere Aufladbarkeit, höhere Ladung, konstante Ladung über die Zeit)

### Beispiel 1

[0010] Die Herstellung des  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Mischoxides geschieht folgendermaßen:

[0011] Entsprechend der im Beispiel 1 der EP-O 585 544 beschriebenen bekannten Brenneranordnung werden 1,4  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Kern- oder Reaktionswasserstoff zusammen mit 5,5  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Luft und 1,30 kg/h zuvor verdampften  $\text{SiCl}_4$  vermischt. In diese etwa 200°C heiße Mischung werden weiterhin 2,34 kg/h gasförmiges  $\text{AlCl}_3$  (das zuvor bei etwa 300°C verdampft wurde) zusätzlich eingespeist. Die erhaltene Mischung wird in einem Flammrohr verbrannt, wobei in dieses Flammrohr zusätzlich 12  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Luft eingespeist werden.

[0012] Nach dem Passieren des Flammrohrs wird das entstehende Pulver in einem Filter oder Zyklon von den salzsäurehaltigen Gasen getrennt. Der anhaftende Salzsäurerest wird durch Behandlung bei erhöhter Temperatur vom entstandenen Mischoxid abgetrennt.

[0013] Das Mischoxid weist die folgenden analytischen Daten auf:

[0014] Spezifische BET-Oberfläche 74  $\text{m}^2/\text{g}$ , pH-Wert einer 4-prozentigen Dispersion 4,49, Schüttgewicht 46 g/l, Stampfgewicht 56 g/l. Zusammensetzung des Pulvers: 65 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 35 Gew.%  $\text{SiO}_2$ .

### Beispiel 2

[0015] Die Oberflächenmodifizierung des Mischoxids geschieht wie in EP-A 0722 992 beschrieben:

[0016] 600 g des Mischoxids werden in einem Pflugscharmischer vorgelegt und unter Mischen zunächst mit 30 g. destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  und anschließend mit 90 g HMDS (Hexamethyldisilazan) besprüht. Danach wird noch 15 Minuten weitergemischt und anschließend das Reaktionsgemisch 3 Stunden lang bei 140°C in einem Trockenschrank getrocknet.

[0017] Die physikalisch-chemischen Daten der Produkte sind wie folgt:

	Versuch 1	Versuch 2
Stampfdichte [g/l]	96	88
pH-Wert	7,4	7,8
C-Gehalt [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	0,7	0,9
Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	62	65
TV [%]	0,7	0,3
GV [%]	1,4	2,1

### Beispiel 3

[0018] 1,8 kg des bereits beschriebenen  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Mischoxids werden in einem Mischer vorgelegt und unter Mischen mit 0,27 kg Silikonöl besprüht, anschließend noch 15 Min. nachgemischt und danach bei 300°C über 2h unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre einer Temperaturbehandlung unterzogen (Fließbett).

Physikalisch-chemische Daten:

[0019]

Stampfdichte [g/l]: 106  
 BET-Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]: 57  
 pH-Wert: 4,2  
 C-Gehalt [%]: 1,3  
 Trocknungsverlust [%]: 0,2

Glühverlust [%]: 1,6

### Patentansprüche

1. Toner und/oder Toner-Mischungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein pyrogen hergestelltes Aluminiumoxid-Siliciumdioxid-Mischoxid enthalten. 5
2. Toner und/oder Toner-Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das pyrogen hergestellte Aluminiumoxid-Siliciumdioxid-Mischoxid oberflächenmodifiziert ist. 10
3. Toner und/oder Toner-Mischungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenmodifizierung mittels Hexamethyldisilazan erfolgt. 15
4. Toner und/oder Toner-Mischungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenmodifizierung mittels Silikonöl erfolgt. 20
5. Toner und/oder Toner-Mischungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenmodifizierung mittels D4 (=Octamethylcyclotetra-Siloxan) stattfindet. 25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 12 1453

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,X	GB 2 296 915 A (DEGUSSA) 17. Juli 1996 (1996-07-17) * Seite 6, Zeile 30; Ansprüche 1,4; Beispiel 2 *	1-5	603G9/097
X	DE 37 07 226 A (WACKER-CHEMIE) 15. September 1988 (1988-09-15) * Seite 2, Zeile 26 - Zeile 29; Ansprüche 1,3,4 *	1	
A	DE 42 02 694 C (DEGUSSA) 1. Juli 1993 (1993-07-01) * Ansprüche 1,3 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			G03G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>21. März 2000</b>	Prüfer <b>Vanhecke, H</b>
<p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03 82 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 12 1453

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21-03-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2296915 A	17-07-1996	DE 19500674 A	18-07-1996
		EP 0722992 A	24-07-1996
		FR 2729380 A	19-07-1996
		JP 8253321 A	01-10-1996
		US 6022404 A	08-02-2000
DE 3707226 A	15-09-1988	DE 3881098 A	24-06-1993
		EP 0288693 A	02-11-1988
		JP 2013284 C	02-02-1996
		JP 4032381 B	29-05-1992
		JP 63225247 A	20-09-1988
		US 4902570 A	20-02-1990
DE 4202694 C	01-07-1993	JP 2633790 B	23-07-1997
		JP 5281777 A	29-10-1993
		US 5384194 A	24-01-1995
		US 5419928 A	30-05-1995
		US 5501933 A	26-03-1996

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

2